

527, 797
Rec'd CT/PTO 15 MAR 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2004年9月23日 (23.09.2004)

PCT

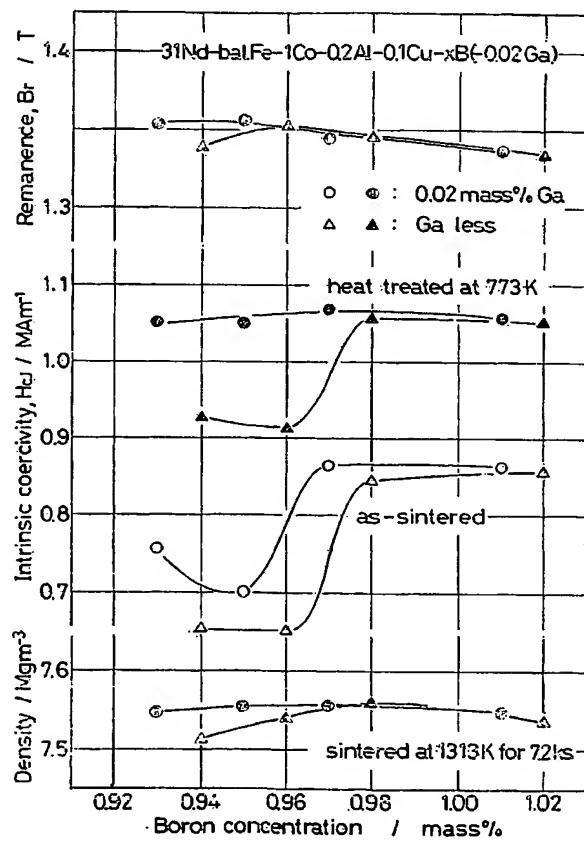
(10)国際公開番号
WO 2004/081954 A1

- (51) 国際特許分類: H01F 1/04, 1/08, C22C 33/02, 38/00, C21D 6/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/003150
- (22) 国際出願日: 2004年3月10日 (10.03.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2003-065900 2003年3月12日 (12.03.2003) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社 NEOMAX (NEOMAX CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番19号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 富澤 浩之 (TOMIZAWA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒6180013 大阪府三島郡島本町江川2-15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内 Osaka (JP). 松浦 裕 (MATSUURA, Yutaka) [JP/JP]; 〒6180013 大阪府三島郡島本町江川2-15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 奥田 誠司 (OKUDA, Seiji); 〒5400038 大阪市中央区内淡路町一丁目3番6号 片岡ビル2階 奥田国際特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,

[続葉有]

(54) Title: R-T-B SINTERED MAGNET AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: R-T-B系焼結磁石およびその製造方法



(57) Abstract: An R-T-B sintered magnet exhibiting satisfactorily high coercivity while the concentration of B is lowered. This R-T-B sintered magnet has a composition comprising 27.0 to 32.0 mass% of R (R is at least one member selected from among Nd, Pr, Dy and Tb, surely containing either Nd or Pr), 63.0 to 72.5 mass% of T (T surely contains Fe, and 50% or less of T can be substituted with Co), 0.01 to 0.08 mass% of Ga and 0.85 to 0.98 mass% of B.

(57) 要約: B濃度を低下させながら保磁力が充分に高いR-T-B系焼結磁石を提供する。本発明のR-T-B系焼結磁石は、R: 27.0質量%以上32.0質量%以下(Rは、Nd、Pr、Dy、Tbのうち少なくとも1種であり、NdまたはPrのいずれかが必ず含まれる)、T: 63.0質量%以上72.5質量%以下(Tは、Feを必ず含み、Tの50%以下をCoで置換できる)、Ga: 0.01質量%以上0.08質量%以下、およびB: 0.85質量%以上0.98質量%以下の組成を有する。

WO 2004/081954 A1



LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 國際調査報告書
- 補正書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,

明細書

R-T-B系焼結磁石およびその製造方法

技術分野

5 本発明は、R-T-B系焼結磁石およびその製造方法に関する。

背景技術

高性能永久磁石として代表的なR-T-B系永久磁石は、優れた
磁気特性を有することから、各種モータ、アクチュエータなど様々
10 な用途に使用されている。しかし、電気、電子機器の小型化・軽量
化さらには高機能化のため、さらなる磁気特性の向上、耐食性の向
上、コストダウンなどが要求されている。

R-T-B系永久磁石において、残留磁束密度を決定する因子は、
主相の存在比率とその配向度である。主相存在比を高めるためには、
15 組成をR₂T_{1.4}B化合物の化学量論比に近づければよいが、特にB
を減少させることは現実には困難である。生産上、Bが化学量論比
を下回ると、保磁力を担う粒界相に軟磁性のR₂Fe_{1.7}相が析出し、
保磁力が大幅に低下してしまう。このため、B濃度は化学量論比よ
りも僅かに高い値をタグゲート値に設定する必要がある。

20 このため、従来は、どうしても粒界にBリッチ相 (Nd_{1.1}Fe₄B₄) の析出した組織が形成されてしまう。Bリッチ相は、磁石
特性には何ら関与せず、その比率が大きくなると、残留磁束密度B
が低下してしまうことになる。また、微量のBを検知することは困

難であり、分析精度の誤差はB含有量に対してプラスマイナス2%程度になる。このため、化学量論比よりも過剰なBを添加せざるを得ず、B濃度低減によって磁石特性を更に向上させることはできなかつた。

一方、R-T-B系永久磁石に種々の元素を添加して磁気特性の向上を図る提案が数多くなされている。それらの添加元素のうち、Gaは、R-T-B系焼結磁石や、R-T-B系ボンド磁石、特にHDDR法による異方性ボンド磁石に添加されている。Ga添加の目的は、焼結磁石では保磁力向上にあり、ボンド磁石では、再結晶工程における保磁力向上および異方性保持にある。
10

特許第2577373号公報は、R-T-B系焼結磁石へ0.2～1.3質量%のGaを添加することによって高い保磁力が得られることを開示している。特許第2751109号公報は、0.087～1.4.4質量%のGaとともにNb、W、V、Ta、Moのうち少なくとも1種を添加することによって高い保磁力が得られることを開示している。これらの文献に開示されている従来技術は、比較的多量のGaを添加することによって保磁力を向上させることを目的としている。
15

特許第3255593号公報は、R_{(Fe_{1-x-y-z-u}Co_xB_yGa_zM_u)A}組成において、0<z≤0.15という広い範囲のGaを添加することを開示している。特許第3255593号公報では、0.087質量%以上(z=0.001)のGaを添加することによって効果が認められると記載されている。
20

5

特許第3255344号公報は、O₂（酸素）濃度がO.3～O.7質量%の範囲において、O.01～O.5質量%のGaを添加することを開示しているが、実施例におけるGa添加量はO.09質量%以上である。特許第2966342号公報は、O₂（酸素）濃度がO.25質量%以下において、O.01～O.5質量%のGaを添加することを開示しているが、実施例におけるGa添加量はO.08質量%以上であり、このときのB濃度は1.05質量%である。

10

特許第3298221号公報および特許第3298219号公報は、濃度O.9～1.3質量%のBと濃度O.02～O.5質量%のGaを同時に添加することが開示されているが、Nbの添加が必須であり、また、B濃度が1.0質量%未満の実施例は記載されていない。

15

特許第3296507号公報は、7at%以下の種々添加元素が記載され、その中にGaも含まれているが、磁石構成相にNdリッチ相と共にBリッチ相を必須とする。

特許第3080275号公報は、O.05～1質量%のGaを添加することを開示しているが、Nbを必須元素として含有させている。

20

特許第2904571号公報は、いわゆるHDDR法を用いて焼結磁石を製造する方法を開示している。O～4at%のGa添加が開示されている。しかし、水素化反応を用いるHDDR処理におけるGaの働きは、焼結磁石では発現しない。

特開2002-38245号公報は、異なる2種の組成の合金原

料を混合して用いる2合金法に関する発明が開示している。両方の合金または一方の合金には0.01～0.5質量%のGaとAlとを複合添加することが記載されているが、0.1質量%のGaを添加する実施例しか開示されていない。

- 5 上記の従来技術では、何れの場合も、比較的量の多いGaを添加するか、あるいは、Gaと他の添加元素とを複合添加することによって保磁力を向上させている。しかし、B濃度を減少させて主相の存在比率を高めることにより、残留磁束密度Brを向上させることについては、教示も示唆もされていない。
- 10 本発明はかかる諸点に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、B-rich相 ($R_{1.1}Fe_4B_4$) の存在比率を低減し、主相の存在比率を高めることより、残留磁束密度Brを向上させたR-T-B系焼結磁石を提供することにある。

15

発明の開示

本発明のR-T-B系焼結磁石は、R：27.0質量%以上32.0質量%以下（Rは、Nd、Pr、Dy、Tbのうち少なくとも1種であり、NdまたはPrのいずれかが必ず含まれる）、T：63.0質量%以上72.5質量%以下（Tは、Feを必ず含み、Tの5.0%以下をCoで置換できる）、Ga：0.01質量%以上0.08質量%以下、およびB：0.85質量%以上0.98質量%以下の組成を有している。

好ましい実施形態においては、M：2.0質量%以下（Mは、A

1、Si、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、In、Sn、Hf、Ta、Wからなる群から選択された少なくとも1種)を含有する。

好ましい実施形態においては、正方晶 $R_2T_{14}B$ 型結晶構造を有する主相が磁石体積の90%以上を占め、かつ $R_{1.1}Fe_4B_4$ 相を実質的に含まない。

好ましい実施形態において、酸素濃度は0.5質量%以下であり、窒素濃度は0.2質量%以下であり、水素濃度は0.01質量%以下である。

本発明のR-T-B系焼結磁石の製造方法は、R：27.0質量%以上32.0質量%以下(Rは、Nd、Pr、Dy、Tbのうち少なくとも1種であり、NdまたはPrのいずれかが必ず含まれる)、T：63.0質量%以上72.5質量%以下(Tは、Feを必ず含み、Tの50%以下をCoで置換できる)、Ga：0.01質量%以上0.08質量%以下、およびB：0.85質量%以上0.98質量%以下の組成を有する合金の粉末を用意する工程と、前記合金の粉末を成形し、焼結して焼結磁石を作製する工程と、前記焼結磁石に対して、400°C～600°Cの熱処理を施す工程とを含む。

好ましい実施形態において、前記合金の粉末を用意する工程は、前記合金の溶湯を用意する工程と、前記合金の溶湯をストリップキャスト法によって急冷し、凝固させることによって急冷合金を作製する工程と、前記急冷合金を粉碎する工程とを含む。

図面の簡単な説明

図1は、磁石特性のB濃度依存性を示すグラフである。グラフでは、0.02質量%のGaを添加した実施例、およびGaを添加していない比較例の各々についてのデータが示されている。

5 図2は、磁石特性のGa濃度依存性を示すグラフである。

図3は、31Nd-bal. Fe-1Co-O. 2Al-O. 1
Cu-O. 02Ga-O. 93Bの焼結磁石の金属組織を示す写真である。左の写真は反射電子線像を示し、右の写真はBの特性X線像を示している。

10 図4は、31Nd-bal. Fe-1Co-O. 2Al-O. 1
Cu-O. 02Ga-1. 01Bの焼結磁石の金属組織を示す写真である。左の写真は、反射電子線像を示し、右の写真は、Bの特性X線像を示している。

15 図5は、31Nd-bal. Fe-1Co-O. 2Al-O. 1
Cu-O. 94Bの焼結磁石の金属組織を示す。左の写真は、反射電子線像を示し、右の写真は、Bの特性X線像を示している。

図6は、希土類元素Rの一部を重希土類Dyで置換した場合の磁気特性を示すグラフである。

20 図7は、ストリップキャスト法とインゴット法における磁石特性のB濃度依存性を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

本発明者は、0.01質量%以上0.08質量%以下という極微

5

量のG aを添加することにより、B濃度を0. 85質量%以上0. 98質量%以下の範囲内の従来よりも低い値に設定して粒界相におけるBリッチ相 ($Nd_{1.1}Fe_4B_4$) の生成を抑制しながら、軟磁性 R_2Fe_{17} 相の生成をも抑制できることを見いだして、本発明を想到するに至った。

10

15

本発明では、G aの微量添加により、粒界相におけるBリッチ相および軟磁性 R_2Fe_{17} 相の生成が抑制される結果、B濃度が比較的低い場合でも、保磁力の低下を招かずに優れた磁石特性を発現させることが可能になる。このようなG aの微量添加によって得られる効果は、従来は全く知られていなかったものである。前述した先行技術文献に開示されているG aの添加は、B濃度が1. 0質量%を超える範囲で保磁力を増大させることなどを目的して行われているが、B濃度が0. 98質量%以下において生じていた保磁力低下を抑制する働きがG aの微量添加によつてもたらされることは、本願発明者によって初めて明らかになったことである。

20

本発明によれば、B濃度を低く設定しても、保磁力が変動しにくく、Bの過剰添加が必要なくなるため、主相の存在比率が増加し、残留磁束密度Brを向上する。Bリッチ相の存在は、耐食性に悪い影響を示すことが知られているが、本発明の焼結磁石にはBリッチ相が実質的に存在しないため、耐食性が向上する。

また、本発明では、Bの過剰添加に伴なう余分なRの添加も必要なくなるため、貴重な希土類元素Rの無駄な消費を避けることが可能となる。更に、反応性に富んだ希土類元素Rの濃度が低下すると、

それによって焼結磁石の耐食性が更に向上するという利点もある。

なお、本発明では、従来のG a添加と比べて低い濃度のG aしか添加しないため、高価なG aの使用量を低下させつつ、磁石特性向上効果を充分に得ることができる。

5 軟磁性相の生成がG aの微量添加によって抑制される詳細なメカニズムは明らかになっていないが、後に詳細に説明する実験結果から、焼結後の熱処理が重要な役割を果たしていると考えられる。

以下、本発明によるR-T-B系焼結磁石の好ましい実施形態を説明する。

10 まず、R：27.0質量%以上32.0質量%以下（Rは、Nd、Pr、Dy、Tbのうち少なくとも1種であり、NdまたはPrのいずれかが必ず含まれる）、T：63.0質量%以上72.5質量%以下（Tは、Feを必ず含み、Tの50%以下をCoで置換できる）、G a：0.01質量%以上0.08質量%以下、および
15 B：0.85質量%以上0.98質量%以下の組成を有する合金を作製する。具体的には、上記組成となるように原材料を溶解し、冷却・凝固して合金を作製する。

上記合金の製造は、公知の一般的な方法を採用して行うことができる。各種の合金製造方法の中でも、ストリップキャスティング法がさらに効果的に用いられる。ストリップキャスティング法によれば、例えば板厚0.1mm～5mm程度の鋳片を得ることができる。得られた鋳片は、Rリッチ相が微細に分散し、主相であるR₂T₁₄B相の短軸寸法が0.1～50μm、長軸寸法が5μm～板厚程度

5

の極微細な柱状組織を有している。このような柱状組織の存在により、高磁気特性を得ることができる。ストリップキャスティング法の代わりに、遠心铸造法を採用しても良い。また、溶解・合金化の工程に代えて、直接還元拡散法を用いて上記組成の合金を作製しても良い。

10

得られた合金を、公知の方法によって平均粒径 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ に粉碎される。このような合金の粉末は、粗粉碎工程と微粉碎工程の2種類の粉碎を行うことによって好適に作製され得る。粗粉碎は、水素吸蔵粉碎法や、ディスクミルなどを用いた機械的粉碎法によって行うことができる。また、微粉碎は、ジェットミル粉碎法、ボールミル、アトライターなどの機械的粉碎法によって行うことができる。

15

上記の粉碎によって得られた微粉碎粉は、公知の成形技術を用いて様々な形状に成形される。成形は、磁場中圧縮成形法を用いて行なうことが一般的であるが、パルス配向した後静水圧成形やゴムモールド内で成形する方法を用いて行っても良い。

20

成形時の給粉の能率、成形密度の均一化、成形時の離型性などを向上させるために、脂肪酸エステルなどの液状潤滑剤やステアリン酸亜鉛などの固状潤滑剤を微粉碎前の粉末および／または微粉碎後の粉末に添加することが好ましい。添加量は、粉末 100 重量部に対して、0.01 重量部～5 重量部が好ましい。

成形後の成形体は、公知の方法によって焼結することができる。焼結温度は $1000^{\circ}\text{C} \sim 1180^{\circ}\text{C}$ 、焼結時間は 1～6 時間程度が好ましい。焼結後の焼結体には、所定の熱処理を施す。この熱処理

によって、この発明によるG aの微量添加効果、Bの削減効果がより一層顕著となる。熱処理条件は、温度400°C～600°C、時間1～8時間程度である。

[組成限定理由]

5 Rは希土類焼結磁石の必須元素であって、Nd、Pr、Dy、Tbのうち少なくとも1種から選択され得る。ただし、Rは、NdまたはPrのいずれか一方を必ず含むことが望ましい。更に好ましくは、Nd-Dy、Nd-Tb、Nd-Pr-Dy、またはNd-Pr-Tbで示される希土類元素の組合せを用いる。

10 希土類元素のうち、DyやTbは、特に保磁力の向上に効果を發揮する。上記元素以外に少量のCeやLaなど他の希土類元素を含有してもよく、ミッショメタルやジジムを用いることもできる。また、Rは純元素でなくてもよく、工業上入手可能な範囲で、製造上不可避な不純物を含有するものでも差し支えない。含有量は、27.0質量%未満では高磁気特性、特に高保磁力が得られず、32.0質量%を超えると残留磁束密度が低下するため、27.0質量%以上32.0質量%以下とする。

15 Tは、Feを必ず含み、その50%以下をCoで置換することができる。また、FeやCo以外の少量の遷移金属元素を含有することができる。Coは温度特性の向上、耐食性の向上に有効であり、通常は、10質量%以下のCoおよび残部Feの組合せで用いる。含有量は、63.0質量%未満では残留磁束密度が低下し、72.5質量%を超えると保磁力の低下を来たすので、63.0質量%以

上72. 5質量%以下とする。

Gaは本発明の必須元素である。従来、Gaは主として保磁力向上を目的として比較的多量に(0.08質量%以上)添加されていたが、本発明では、Gaの微量添加によってBを化学量論比に極めて近い領域まで低減しても、保磁力の低下が起こらないという今まで予測されていなかった効果を発揮させている。
5

本発明では、Gaの含有量を0.01質量%以上0.08質量%以下に設定している。0.01質量%未満では上記の特徴を得ることができず、また、分析による管理が困難となる。0.08質量%を超えると、後述するように、残留磁束密度B_rの低下を招いてしまうため好ましくない。
10

本発明におけるGaは、単独の添加、すなわち、他の添加元素との複合添加なしでその効果を発揮することができる。但し、他の目的、例えば、さらなる保磁力向上を目的として後述するM元素などを添加することは差し支えない。
15

Bは必須元素であって、上記の通り、その含有量は、Gaが含有されることによって、化学量論比に極めて近い0.85質量%以上0.98質量%以下にすることができる。

Bが0.85質量%未満では軟磁性のR₂Fe₁₇相が析出し、保磁力が大幅に低下し、0.96質量%を超えるとB-rich相が増加し高い残留磁束密度を得ることができない。従って、本発明では、B濃度を0.85質量%以上0.98質量%以下の範囲内に設定する。特に好ましい範囲は0.90質量%以上0.96質量%以
20

5

下である。このように、本発明によれば、B濃度を低減しているため、焼結磁石の構成相から実質的にB-rich相 ($R_{1.1}Fe_4B_4$) を無くし、主相の体積比率を高めることができる。その結果、保磁力の低下を招くことなく、焼結磁石の残留磁束密度を向上させることができる。

10

なお、Bの一部はCで置換できる。このような置換を行なうと、磁石の耐食性を高めることができることが知られている。本発明の磁石においても、BをCで置換することは可能ではあるが、C置換は保磁力の低下を伴うため、好ましくない。通常の焼結磁石の製造方法で磁石に含まれるCは、主相中のBを置換せず、結晶粒界に希土類炭化物などの不純物として存在し、磁気特性を低下させる。

15

M元素は、保磁力向上のために添加することができる。M元素は、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、In、Sn、Hf、Ta、Wのうち少なくとも1種である。添加量は2.0質量%以下が好ましい。2.0質量%を超えると残留磁束密度が低下するためである。

本発明では、上記元素以外に不可避的不純物を許容することができる。例えば、Feから混入するMn、Crや、Fe-B(フェロボロン)から混入するAl、Si、Cuなどである。

20

上述した組成の合金を、後述する粉末冶金的手段を用いて焼結磁石を製造することにより、得られた焼結磁石における構成相は、正方晶 $R_2T_{14}B$ 型結晶構造を有する主相が磁石体積の90%以上を占め、かつ $R_{1.1}Fe_4B_4$ 相を実質的に含まない構成相となる。

5

また、得られた焼結磁石においては、酸素：O. 5質量%以下、窒素：O. 2質量%以下、水素：O. 01質量%以下であることが好ましい。このように酸素、窒素、および水素濃度の上限を制限することにより、主相比率を高めることができ、残留磁束密度B_rを高めることができる。

【実施例】

(実施例1)

Nd 31. 0質量%、Co 1. 0質量%、Ga 0. 02質量%、
10 BO. 93~1. 02質量%、Al 0. 2質量%、Cu 0. 1質量%、残部Feからなる組成の各元素を溶解し、ストリップキャスト法により、凝固させた。こうして得られたB量が異なるそれぞれの合金に対して、水素加圧による水素脆化法にて脆化後、真空中600°C(873K)で1時間保持し、冷却して原料粗粉を得た。この原料粗粉を、気流式粉碎器(日本ニューマチック製PJM)を用いて、窒素ガス雰囲気で微粉碎した。何れの試料も、得られた微粉末の粒度はFSSSの測定で3. 0±0. 1μmであった。

この微粉末を、0. 8MA/mの磁界中、196MPaの圧力で成型した。成形体のサイズは、15mm×20mm×20mmであった。成型に際し、潤滑剤やバインダーは一切使用せず、また、磁界印可方向と加圧方向が直交する、直角磁界成型機を用いた。

この成形体を、真空焼結炉を用い、800°C(1073K)にて1時間保持した後、1040°C(1313K)にて2時間保持し、焼結した。この時の炉内雰囲気は、アルゴンガス(Ar)を導入し

つつ真空排気する方法でAr分圧を300Paに保持した。冷却は、炉内をArガスにて大気圧まで復圧し、Arを流気しつつ放冷する方法で行った。

得られた焼結体を機械加工後、BHトレーサにて磁石特性を評価
5 した後、Ar雰囲気中で500°C(773K)、1時間の熱処理を行い、再度機械加工し、BHトレーサにて磁石特性を評価した。

磁石特性を評価した後、各試料を350°C(623K)にて1時間の熱処理を行って熱消磁した後、窒素雰囲気にて鋼製乳鉢で粉碎して分析試料とし、ICPによる成分分析、ガス分析装置による炭素、窒素、酸素分析、TDSによる水素分析を行った。以下のデータに示す組成は、全て焼結磁石そのものの分析値である。密度は、
10 アルキメデス法による測定である。

得られた焼結体の残留磁束密度(Br)、保磁力(Hcj)、焼結密度を図1に示す。また、前記焼結体に500°Cで1時間の熱処理を施した後の磁気特性を同様に図1に示す。図1は、磁石特性のB濃度依存性を示すグラフである。グラフでは、0.02質量%のGaを添加した実施例、およびGaを添加していない比較例の各々についてのデータが示されている。図中の○プロットは、熱処理なし(焼結上がり: as-sintered)の場合の測定結果を示し、
15 ●プロットが熱処理有り(heat treated)の場合の測定結果を示している。

R量(Nd)一定の場合、B濃度の減少とともにBrは向上するが、本実施例(○: 热処理なし、●: 热処理後)では、B濃度が低

い領域でも、特に熱処理後において保磁力の低下は認められない。特に、B濃度が0.98質量%以下の場合、熱処理を加えることによって保磁力が大きく改善することがわかる。

一方、比較例（△：熱処理なし、▲：熱処理後）では、B濃度が
5 0.98質量%以下になると、保磁力が急激に低下している。この保磁力の低下は、熱処理によっても改善されない。

なお、いずれの試料についても、酸素：0.36—0.40質量%、窒素：0.004—0.015質量%、炭素：0.04—0.05質量%、水素：0.002質量%以下であった。

10 (実施例2)

図2は、R量を31質量%、B量を0.94質量%に固定し、Ga量を変化させた場合の磁石特性と密度を示すグラフである。B濃度（0.94質量%）は、図1のグラフからわかるように、Ga添加効果が顕著に認められる組成範囲内に設定している。

15 本実施例における試料作製方法は、実施例1における試料作製方法と同じである。図2のグラフにおいて、○で示す熱処理なしの磁石特性によれば、Ga添加によって保磁力H_Jが向上することがわかる。また、●で示す熱処理後（heat treated）の磁石特性によれば、極微量（0.01質量%）のGa添加でも、より効率的に保磁力H_Jが向上することがわかる。
20

一方、残留磁束密度B_rは、Ga濃度が0.04質量%付近でピークを示す。特にGa濃度が0.08質量%を超えると、残留磁束密度B_rは、焼結体の密度が向上するにもかかわらず、Ga添加な

しの場合のおける残留磁束密度 B_r よりも低下してしまうことがわかる。

以上のことから、本発明のように B 濃度が低く設定される場合は、 Ga 濃度を0.08質量%以下に設定する必要があることがわかる。

5 従来のように Ga 濃度が0.08質量%を超えると、保磁力 B_r の低下が生じるため好ましくない。

なお、本データのサンプルは、何れも酸素：0.38—0.44質量%、窒素：0.004—0.012質量%、炭素：0.03—0.05質量%、水素：0.002質量%以下であった。

10 (実施例3)

実施例1で用いた試料につき、熱消磁後の磁石を機械的に加工、研磨し、金属組織を観察した。図3は、31Nd—ba1. Fe—1Co—0.2Al—0.1Cu—0.02Ga—0.93Bの焼結磁石の金属組織を示す。図3における左の写真は反射電子線像を示し、右の写真はBの特性X線像を示している。この組成では、Bの集積点が認められず、実質的にB—rich相がないことがわかる。

(比較例)

実施例1で用いた試料につき、熱消磁後の磁石を機械的に加工、研磨し、金属組織を観察した。図4は、31Nd—ba1. Fe—1Co—0.2Al—0.1Cu—0.02Ga—1.01Bの焼結磁石の金属組織を示す。図4における左の写真は、反射電子線像を示し、右の写真は、Bの特性X線像を示している。図4からわか

るよう、Bの集積点が観察される。すなわち、Bが過剰の組成では、Gaを添加しても、B-rich相が生成される。

図5は、31Nd-bal. Fe-1Co-O. 2Al-O. 1Cu-O. 94Bの焼結磁石の金属組織を示す。図5の焼結磁石には、Gaが添加されておらず、その保磁力は図1のグラフに示すように低い。

また、Bの特性X線像からわかるように、B-rich相は観察されない。Nd-Fe-Bの3元状態図に従えば、強磁性のNd₂Fe₁₇相が生成していると考えられる。Gaの添加が無く、かつ、B濃度が低い組成の焼結磁石において、保磁力が低下する原因は、このNd₂Fe₁₇相が析出するためであると考えられる。

(実施例4)

本実施例は、実施例1と同様にして作製した試料において、希土類元素Rの一部を重希土類Dyで置換している。磁気特性のDy置換率依存性を図6に示す。図6から、B濃度がO. 93質量%という低い値でも、Gaの添加により、大きな保磁力が得られることがわかる。

(実施例5)

焼結磁石の組成がNd 31. 0質量%、Co 1. 0質量%、Ga 0. 04質量%、Al 0. 2質量%、CuO. 1質量%、BO. 93~1. 01質量%、残部Feとなるように、各元素の原料を溶解・鋳造した。本実施例では、上記の溶解・鋳造をストリップキャスト法およびインゴット法の各々の方法によって行なった。こうし

て得られた合金に含まれるB量は試料ごとに0.93~1.01質量%の範囲で異なる値を示す。

このようなB濃度の異なる合金に対して、実施例1と同様の方法で焼結磁石を作製した。但し、ストリップキャスト法の母合金を用いた場合の焼結温度は1040°C(1313K)に設定し、インゴット法の母合金を用いた場合の焼結温度は1070°C(1343K)に設定した。焼結温度での保持時間は、いずれの場合も2時間に設定した。

得られた磁石の評価を、実施例1における評価と同様にして行なった。図7は、500°C(773K)で1時間の熱処理を行った後の磁気特性のB濃度依存性を示している。図7の○はストリップキャスト法による合金のデータを示し、□はインゴット法による合金のデータを示している。

図7からわかるように、いずれの鋳造方法による場合でも、図1の比較例に示したGaを添加しない場合(▲)に比べ、より少ないB量でも保磁力の低下は認められず、Ga添加がB削減に有効であることがわかる。また、インゴット法を用いて作製した合金よりも、ストリップキャスト法を用いて作製した合金による場合の方が優れた効果を発揮していることがわかる。

なお、本実施例におけるいずれの試料についても、酸素:0.38~0.41質量%、窒素:0.012~0.020質量%、炭素:0.04~0.06質量%、水素:0.02質量%以下であった。

産業上の利用可能性

本発明によれば、B濃度を低減しても、軟磁性相の生成を抑制しながら、実質的にB-rich相 ($R_{1.1}Fe_4B_4$) を含まない高保磁力の焼結磁石を提供することができる。Bは、PRT法管理物質に指定されているため、Bの使用を削減できること自体がすぐれた効果をもたらす。

また、本発明の組成によれば、熱処理後、B濃度に対する保磁力の変化（低下）が殆ど生じないため、B濃度に関する管理基準を緩和することができ、再現性良く高品質の焼結磁石を提供することができる。

本発明で使用するGaは高価な金属であるが、本発明によれば、従来に比べて極微量の添加で上記効果を得ることができるために、コストアップを生ずることがない。なお、B-rich相の消滅によって、必要なR量の削減も図れるため、それよってもコストダウンが可能である。更に、前述したように、B-rich相の消滅およびR量の削減によって耐食性が向上するという利点が得られる。

請 求 の 範 囲

1. R : 27. 0 質量%以上 32. 0 質量%以下 (Rは、Nd、Pr、Dy、Tbのうち少なくとも1種であり、NdまたはPrのいずれかが必ず含まれる)、

T : 63. 0 質量%以上 72. 5 質量%以下 (Tは、Feを必ず含み、Tの50%以下をCoで置換できる)、

Ga : 0. 01 質量%以上 0. 08 質量%以下、および

B : 0. 85 質量%以上 0. 98 質量%以下

10 の組成を有するR-T-B系焼結磁石。

2. M : 2. 0 質量%以下 (Mは、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、In、Sn、Hf、Ta、Wからなる群から選択された少なくとも1種) を含有する請求項1に記載のR-T-B系焼結磁石。

3. 正方晶 $R_2T_{14}B$ 型結晶構造を有する主相が磁石体積の90%以上を占め、かつ $R_{1.1}Fe_4B_4$ 相を実質的に含まない請求項1または2に記載のR-T-B系焼結磁石。

20

4. 酸素濃度は0. 5 質量%以下であり、窒素濃度は0. 2 質量%以下であり、水素濃度は0. 01 質量%以下である請求項1または2に記載のR-T-B系焼結磁石。

5. R : 27.0質量%以上32.0質量%以下 (Rは、Nd、Pr、Dy、Tbのうち少なくとも1種であり、NdまたはPrのいずれかが必ず含まれる)、T : 63.0質量%以上72.5質量%以下 (Tは、Feを必ず含み、Tの50%以下をCoで置換できる)、Ga : 0.01質量%以上0.08質量%以下、およびB : 0.85質量%以上0.98質量%以下の組成を有する合金の粉末を用意する工程と、

前記合金の粉末を成形し、焼結して焼結磁石を作製する工程と、

10 前記焼結磁石に対して、400°C~600°Cの熱処理を施す工程と、

を含むR-T-B系焼結磁石の製造方法。

6. 前記合金の粉末を用意する工程は、

15 前記合金の溶湯を用意する工程と、

前記合金の溶湯をストリップキャスト法によって急冷し、凝固させることによって急冷合金を作製する工程と、

前記急冷合金を粉碎する工程と、

を含む請求項5に記載のR-T-B系焼結磁石の製造方法。

補正書の請求の範囲

[1997年6月10日(10.06.97)国際事務局受理：出願当初の請求の範囲1補正された；出願当初の請求の範囲3は取り下げられた；他の請求の範囲は変更なし。(2頁)]

1. (補正後) R : 27. 0質量%以上 32. 0質量%以下
(Rは、Nd、Pr、Dy、Tbのうち少なくとも1種であり、NdまたはPrのいずれかが必ず含まれる)、

T : 6 3. 0質量%以上 72. 5質量%以下 (Tは、Feを必ず含み、Tの50%以下をCoで置換できる)、

Ga : 0. 01質量%以上 0. 08質量%以下、および

B : 0. 85質量%以上 0. 98質量%以下

の組成を有し、

正方晶 $R_2T_{14}B$ 型結晶構造を有する主相が磁石体積の90%以上を占め、かつ $R_{1.1}Fe_4B_4$ 相を実質的に含まない、R-T-B系焼結磁石。

2. M : 2. 0質量%以下 (Mは、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、In、Sn、Hf、Ta、Wからなる群から選択された少なくとも1種) を含有する請求項1に記載のR-T-B系焼結磁石。

3. (削除)

4. 酸素濃度は0. 5質量%以下であり、窒素濃度は0. 2質量%以下であり、水素濃度は0. 01質量%以下である請求項1ま

たは2に記載のR—T—B系焼結磁石。

5. R : 27. 0質量%以上32. 0質量%以下 (Rは、Nd、Pr、Dy、Tbのうち少なくとも1種であり、NdまたはPrのいずれかが必ず含まれる)、T : 63. 0質量%以上72. 5質量%以下 (Tは、Feを必ず含み、Tの50%以下をCoで置換できる)、Ga : 0. 01質量%以上0. 08質量%以下、およびB : 0. 85質量%以上0. 98質量%以下の組成を有する合金の粉末を用意する工程と、

10 前記合金の粉末を成形し、焼結して焼結磁石を作製する工程と、
前記焼結磁石に対して、400°C～600°Cの熱処理を施す工程
と、
を含むR—T—B系焼結磁石の製造方法。

15 6. 前記合金の粉末を用意する工程は、
前記合金の溶湯を用意する工程と、
前記合金の溶湯をストリップキャスト法によって急冷し、凝固させることによって急冷合金を作製する工程と、
前記急冷合金を粉碎する工程と、
20 を含む請求項5に記載のR—T—B系焼結磁石の製造方法。

図 1

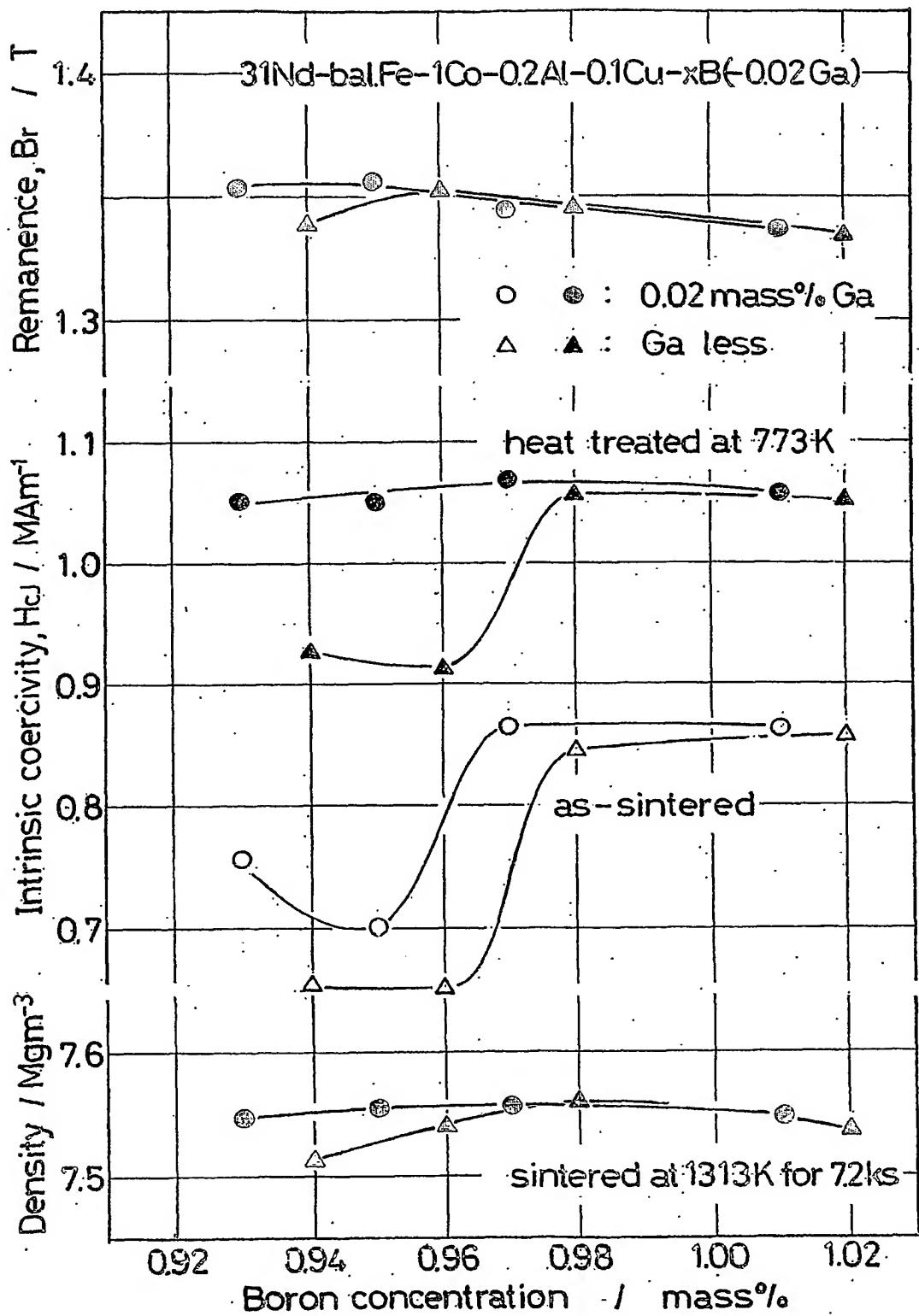


図2

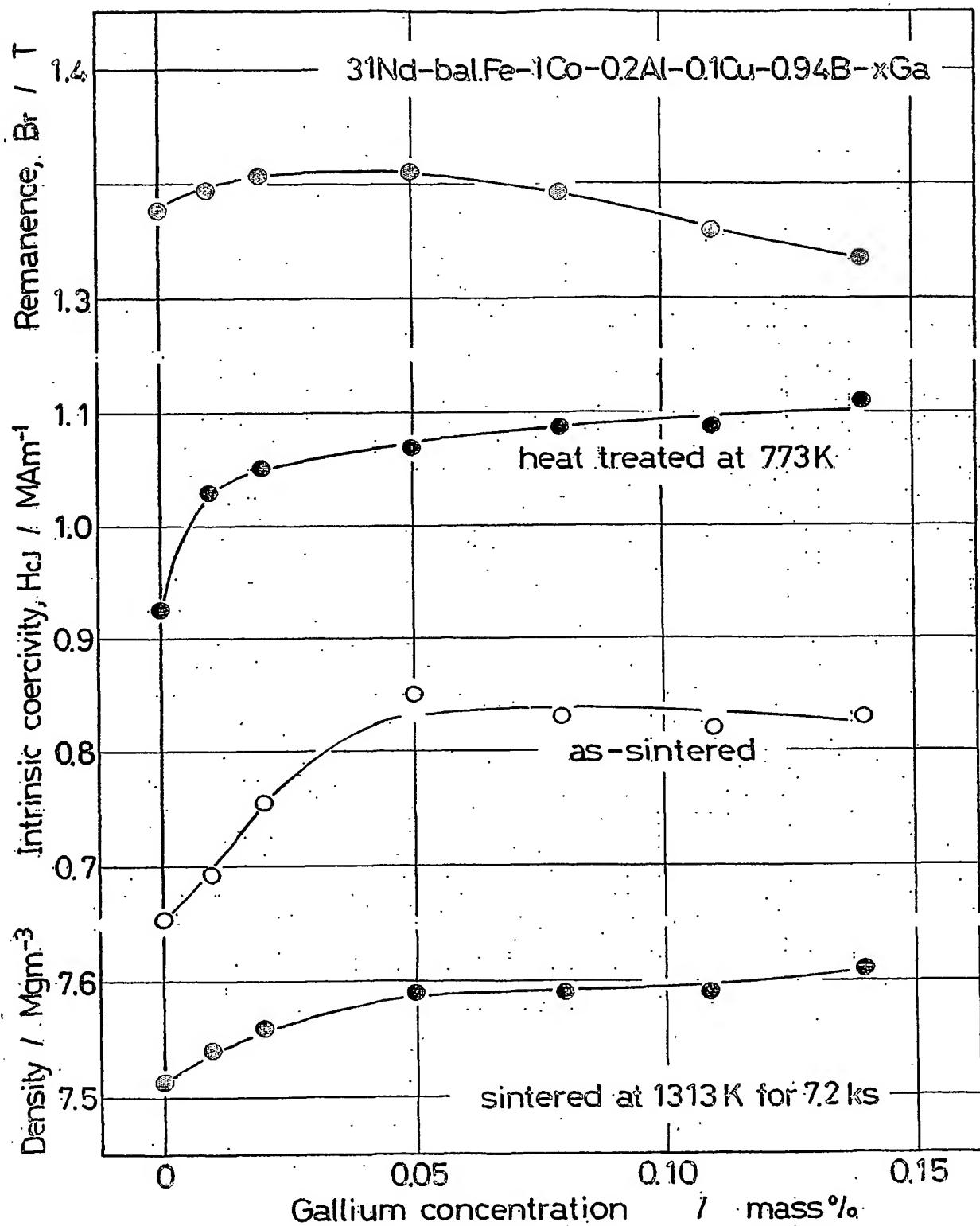


図3

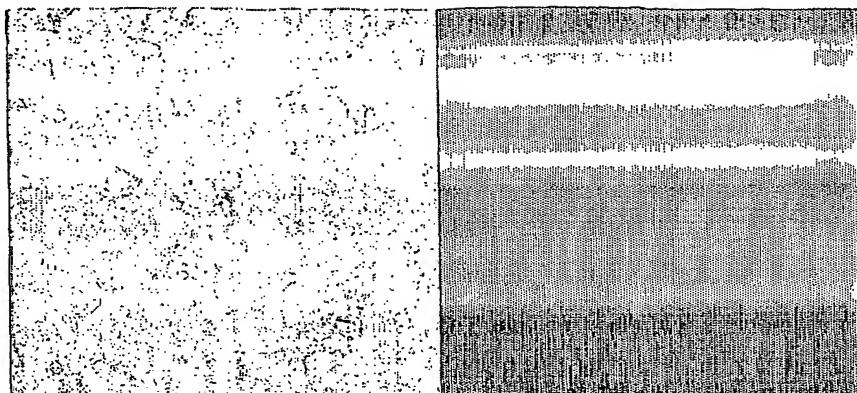


図4

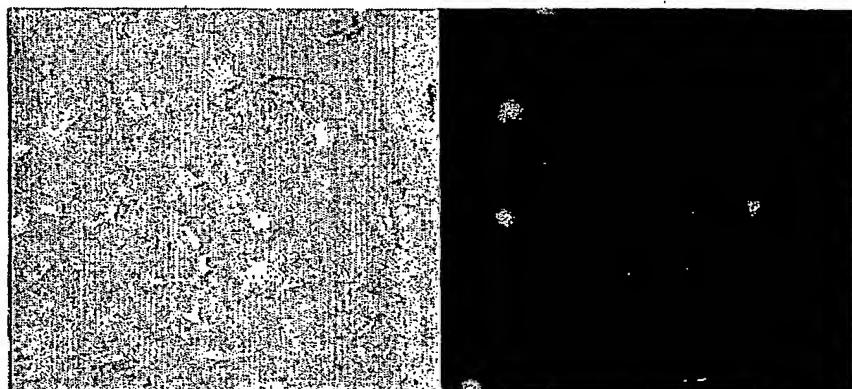


図5

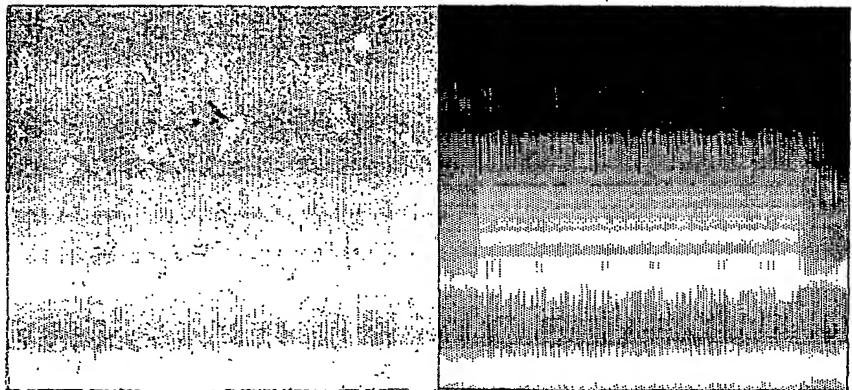


図6

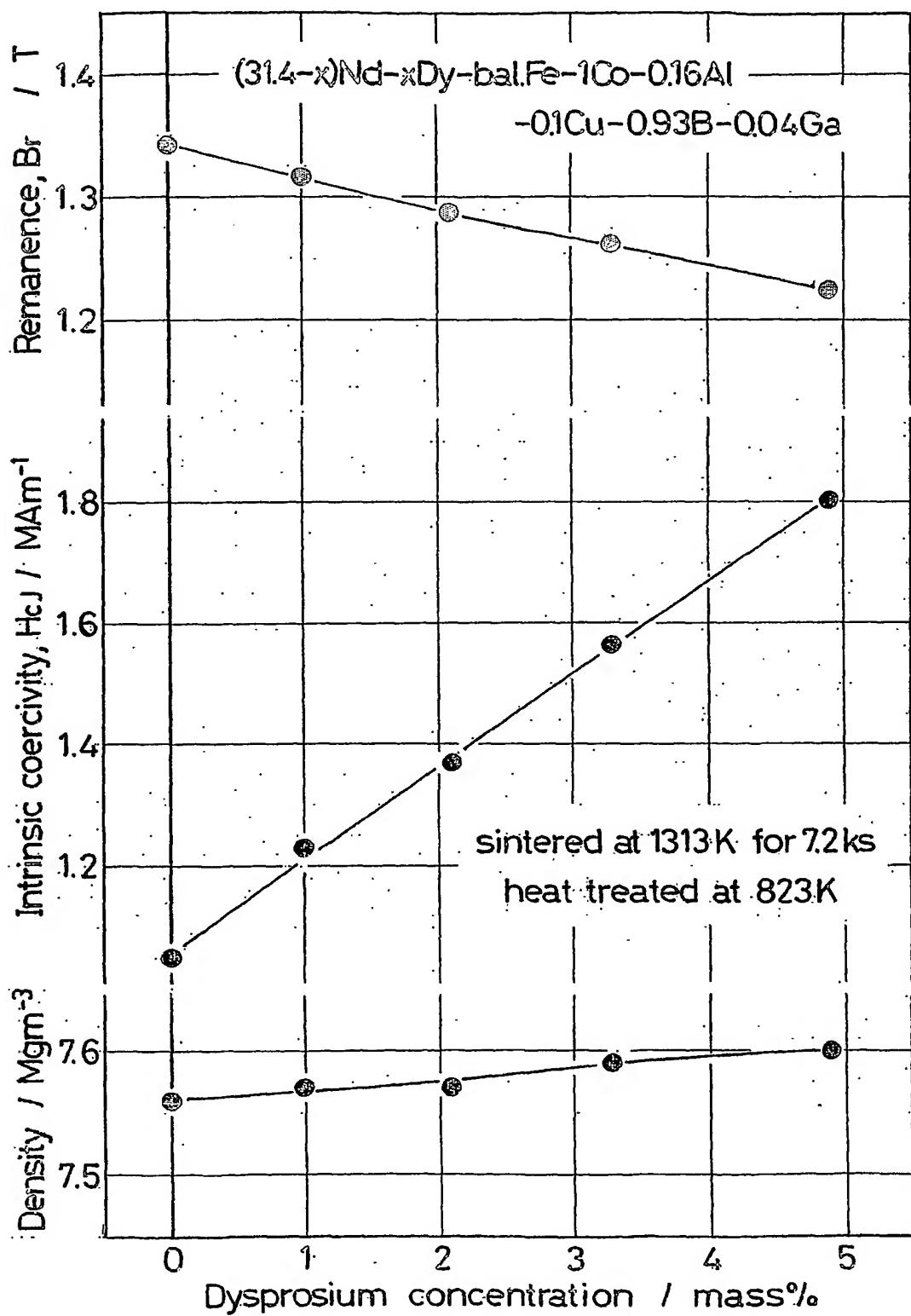
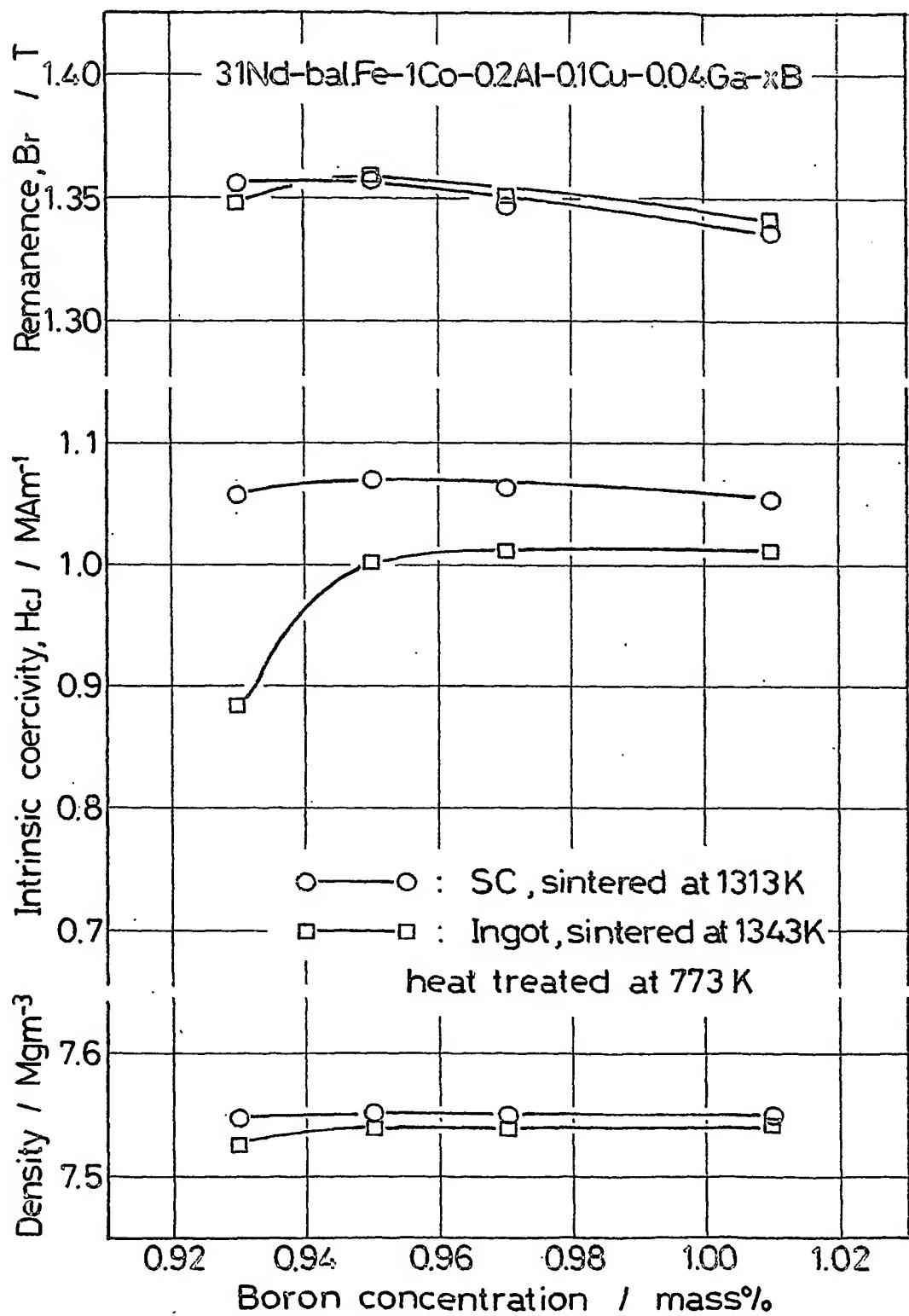


図7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003150

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01F1/04, 1/08, C22C33/02, 38/00, C21D6/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01F1/04, 1/08, C22C33/02, 38/00, C21D6/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2000-188213 A (Hitachi Metals, Ltd.), 04 July, 2000 (04.07.00), Full text; Figs. 2 to 3 & EP 0994493 A & CN 1251464 A	1-2, 4 3, 5-6
Y	JP 2002-64010 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 28 February, 2002 (28.02.02), Par. Nos. [0017], [0026] to [0027] (Family: none)	3, 5-6
A	JP 2001-297907 A (Hitachi Metals, Ltd.), 26 October, 2001 (26.10.01), Full text; Figs. 1 to 3 (Family: none)	1-6

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "B" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 April, 2004 (07.04.04)Date of mailing of the international search report
20 April, 2004 (20.04.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003150

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-285276 A (Hitachi Metals, Ltd.), 03 October, 2002 (03.10.02), Full text; Figs. 1 to 2 (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1' H01F 1/04, 1/08, C22C 33/02, 38/00, C21D 6/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1' H01F 1/04, 1/08, C22C 33/02, 38/00, C21D 6/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-188213 A (日立金属株式会社) 2000. 07. 04, 全文, 第2-3図	1-2, 4
Y	& EP 0994493 A & US 6468365 B & CN 1251464 A	3, 5-6
Y	JP 2002-64010 A (信越化学工業株式会社) 2002. 02. 28 段落【0017】、【0026】-【0027】 (ファミリーなし)	3, 5-6

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.04.2004

国際調査報告の発送日

20.4.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

鈴木 匡明

5R 3142

電話番号 03-3581-1101 内線 3565

C(続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2001-297907 A (日立金属株式会社) 2001. 10. 26, 全文, 第1-3図 (ファミリーなし)	1-6
A	J P 2002-285276 A (日立金属株式会社) 2002. 10. 03, 全文, 第1-2図 (ファミリーなし)	1-6

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.